

## Hydroxy:carboxylic acid ester useful as thickeners for surfactants - obtained by reaction of tartaric-, malic- or citric-acid with a fatty alcohol poly:glycol ether

Patent Number : DE19622214

International patents classification : A61K-007/00 A61K-007/06 C08G-063/12 C08G-063/20 C09K-003/00 C11D-001/74 B01F-017/42 B01F-017/56 C07C-069/675 C07C-069/70 C07C-069/704 C08G-065/332 C11D-001/72 C11D-003/20 C11D-003/22 C11D-003/37 C11D-017/00

• **Abstract :**

DE19622214 A Hydroxycarboxylic acid esters are claimed which are obtained by conventional reaction of tartaric-, malic- or citric -acid with a fatty alcohol polyglycoether of formula R1O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H (I) where R1 = 6-22C alkyl or alkenyl and n = 20-150.

Also claimed is the reaction by which the hydroxycarboxylic acid esters are produced.

USE - The esters are used as thickeners for production of surfactants, especially for aqueous solutions of alkyl- and/or alkenyl-oligoglycosides (claimed).

ADVANTAGE - The esters are effective with "difficult-to-thicken" aqueous surfactant solutions, this being achieved without adverse effect on other properties. In addition, the esters have favourable eco-toxological properties. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19622214 A1 19971204 DW1998-03 C08G-063/20 7p \* AP: 1996DE-1022214 19960603  
 WO9746653 A1 19971211 DW1998-04 C11D-001/74 Ger 16p  
 AP: 1997WO-EP02619 19970522 DSNW: JP US DSRW: AT BE  
 CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
 EP-906389 A1 19990407 DW1999-18 C11D-001/74 Ger FD:  
 Based on WO9746653 AP: 1997EP-0927026 19970522; 1997WO-EP02619 19970522 DSR: DE ES FR GB IT NL  
 DE19622214 C2 20000928 DW2000-48 C08G-063/12 AP:  
 1996DE-1022214 19960603  
 EP-906389 B1 20001004 DW2000-50 C11D-001/74 Ger FD:  
 Based on WO9746653 AP: 1997EP-0927026 19970522; 1997WO-EP02619 19970522 DSR: DE ES FR GB IT NL  
 DE59702428 G 20001109 DW2000-59 C11D-001/74 FD: Based on EP-906389; Based on WO9746653 AP: 1997DE-5002428 19970522; 1997EP-0927026 19970522; 1997WO-EP02619 19970522  
 JP20000515174 W 20001114 DW2000-62 C09K-003/00 20p FD:  
 Based on WO9746653 AP: 1997WO-EP02619 19970522; 1998JP-0500154 19970522  
 ES2152097 T3 20010116 DW2001-08 C11D-001/74 FD: Based on EP-906389 AP: 1997EP-0927026 19970522

Priority n° : 1996DE-1022214 19960603

Covered countries : 19

Publications count : 8

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : BIGORRA LLOSAS J; PI SUBIRANA R; PRAT QUERALT E

DE 19622214  
 KR 1437366

New ultra mild  
 naturally derived  
 Excellent R&D

• Accession codes :

Accession N° : 1998-019975 [03]  
Sec. Acc. n° CPI : C1998-007614

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E07 A10-E07B  
 A10-E08A A12-W12C D11-A01A2  
Derwent Classes : A23 A97 D25

• Update codes :

Basic update code : 1998-03  
Equiv. update code : 1998-04; 1999-18;  
 2000-48; 2000-50; 2000-59; 2000-62; 2001-08

Others :  
 API Access. Nbr API 9850383

104/466/8  
 466462  
 10/088730

09/162931

6706696  
 6616915

Danièle Caenot  
 Claude Dubief



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 22 214 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 G 63/20**  
B 01 F 17/56  
C 11 D 3/22  
C 11 D 1/74

⑯ Aktenzeichen: 196 22 214.1  
⑯ Anmeldetag: 3. 6. 96  
⑯ Offenlegungstag: 4. 12. 97

⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Pi Subirana, Rafael, Dr., Granollers, ES; Prat Queralt,  
Ester, Dr., Calella, ES; Bigorra Llosas, Joaquim, Dr.,  
Sabadell, ES

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Hydroxycarbonsäureester

⑯ Es werden neue Hydroxycarbonsäureester vorgeschlagen, die man erhält, indem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäuren, Äpfelsäure und Zitronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolern der Formel (I),  
$$R^1O(CH_2CH_2O)_nH$$
 in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt. Die neuen Ester eignen als Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln und insbesondere für Verdickung von wässrigen Alkylglucosidlösungen.

DE 196 22 214 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 049/436

7/25

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft neue Hydroxycarbonsäureester, die man erhält, indem man ausgewählte Hydroxycarbonsäuren in an sich bekannter Weise mit ausgewählten Hydroxylverbindungen umsetzt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Verdickungsmittel für die Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

## 10 Stand der Technik

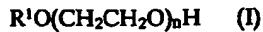
Oberflächenaktive Mittel, wie beispielsweise Handgeschriftpülmittel oder Haarshampoos, Flüssigwaschmittel oder Duschgele, stellen mehr oder weniger konzentrierte wässrige Tensidzubereitungen dar, denen allen gemeinsam ist, daß sie eine Viskosität aufweisen müssen, die einerseits niedrig genug ist, um eine problemlose 15 Handhabung durch den Verbraucher sicherzustellen, andererseits aber auch hoch genug ist, um eine sparsame Dosierung zu ermöglichen. Bei Präparaten, die bereits in einer Anwendungskonzentration in den Handel gelangen und vom Verbraucher nicht noch einmal vor der eigentlichen Anwendung verdünnt werden müssen, bedeutet dies, daß die wasserdünnen Tensidlösungen auf eine höhere Viskosität eingestellt werden müssen. In vielen Fällen gelingt dies durch die Zugabe von Elektrolytsalzen oder Polymeren, in kritischen Fällen, zu denen 20 beispielsweise anionische Tenside mit innenständigen polaren Gruppen und insbesondere auch Zuckertenside vom Typ der Alkylglucoside zählen, schlägt diese Maßnahme indes fehl. So kann durch Zugabe von Kochsalz beispielsweise die Viskosität von Alkylglucosidlösungen deutlich herabgesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verdickungsmitteln bekannt, mit deren Hilfe man auch die Viskosität der vorgenannten "problematischen" Tenside mehr oder minder regulieren kann. Ein geeignetes 25 Mittel stellen beispielsweise die aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 38 17 415 (Henkel) bekannten Fettalkoholpolyglycoether mit eingeengter Homologenverteilung dar. Andere geeignete Verdickungsmittel, nämlich hochethoxylierte Glycerinester, werden in der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 37 137 (Henkel) und der Französischen Patentanmeldung FR-A 25 34923 (Th. Goldschmidt) vorgeschlagen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß diese Mittel eine nicht ausreichende bzw. nicht ausreichend stabile Viskositätssteigerung 30 hervorrufen, so daß nach wie vor ein Bedürfnis nach verbesserten Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen besteht.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Verdickungsmittel zur Verfügung zu stellen, die es erlauben, auch wässrige Lösungen "problematischer" Tenside zuverlässig und dauerhaft zu verdicken, ohne dabei die anwendungstechnischen Eigenschaften der Präparate nachteilig zu beeinflussen. Gleichzeitig sollten die 35 Produkte eine ausgezeichnete ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Hydroxycarbonsäureester, die man erhält, indem man Hydroxycarbonsäuren 40 ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycoethern der Formel (I),



45 in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen Ester bezüglich wässriger Tensidlösungen eine stark verdickende Wirkung zeigen, so daß sich auch in schwerverdickbaren Systemen, wie beispielsweise Zuckertensiden vom Typ der Alkylglucoside oder Fettsäure-N-methylglucamide, eine ausreichend hohe und stabile Viskosität einstellen läßt. Ein weiterer Vorteil dieser Gruppe von Verdickungsmitteln besteht darin, daß sie eine hohe 50 ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen und sich problemlos sowohl in der Hitze als auch in der Kälte in kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen einarbeiten lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, bei dem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycoethern der Formel (I),



55 in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

## Hydroxycarbonsäuren

Als geeignete Hydroxycarbonsäuren kommen Weinsäure, Äpfelsäure und insbesondere Citronensäure in 60 Betracht, die wasserfrei, vorzugsweise aber kristallwasserhaltig eingesetzt werden können.

## Fettalkoholpolyglycoether

Fettalkoholpolyglycoether, die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, stellen handelsübliche Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 20 bis 150, vorzugsweise 30 bis 120 und insbesondere 40 bis 100 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatomen dar. Typische Beispiele sind die entsprechenden Ethoxylate von Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von 40 bis 100 Mol Ethylenoxid an Cetearylalkohol, Talgfettalkohol oder Palmalkohol eingesetzt.

In Summe bevorzugt sind Hydroxycarbonsäureester, die sich von der Citronensäure und Fettalkoholpolyglycoethern der Formel (I) ableiten, in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 40 bis 100 steht.

5

10

15

20

25

30

35

## Veresterung

Die Umsetzung der Hydroxycarbonsäuren mit den Fettalkoholpolyglycoethern kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, die Reaktion in Gegenwart eines sauren Katalysator, wie beispielsweise Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure durchzuführen, die man in Mengen von 0,1 bis 1 und vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – verwenden kann. Zur Verbesserung der Farbqualität der Reaktionsprodukte hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, ein Reduktionsmittel wie beispielsweise unterphosphorige Säure oder Natriumhypophosphit mitzuverwenden, wobei die Einsatzmenge bei etwa 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf den Katalysator liegen sollte. Die Hydroxycarbonsäuren und die Polyglycoether werden in der Regel in Mengen eingesetzt, die einem molaren Verhältnis von Carboxyl- zu Hydroxylgruppen von 1 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise 2 : 1 bis 2,5 : 1 entsprechen. Die Veresterung erfolgt in der Wärme bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise unter verminderterem Druck. Im Falle wasserlöslicher Produkte kann der Fortgang der Reaktion kann über die Parameter Säurezahl und Viskosität verfolgt werden. Üblicherweise führt man dann die Veresterung solange fort, bis die Säurezahl unter einen Wert von 20, vorzugsweise unter 10 abgesunken ist. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, daß Ester gleicher Säurezahl sehr wohl unterschiedliche verdickende Wirkungen aufweisen können. Ester mit besonders vorteilhaften Eigenschaften werden dann erhalten, wenn sie nicht nur das Kriterium der niedrigen Säurezahl erfüllen, sondern eine 5 gew.-%ige Probe des Esters in Wasser eine Viskosität nach Brookfield von mindestens 2.000 mPas, vorzugsweise mindestens 4.000 mPas und insbesondere mindestens 7.000 mPas aufweist. Zur Herstellung dieser bevorzugten Ester erhitzt man die Reaktionsprodukte solange weiter, bis eine Probe die gewünschte Viskosität zeigt.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Ester verfügen über stark verdickende Eigenschaften; ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Verdickungsmittel zur Herstellung von wäbrigen oberflächenaktiven Mitteln. Typische Beispiel hierfür sind Flüssigwaschmittel, Handgeschrirrspülmittel, Wäscheweichspülmittel und insbesondere kosmetische bzw. pharmazeutische Zubereitungen wie etwa Haarshampoos, Duschgele, Schaumbäder, Haarconditioner, Cremes, Salben und dergleichen.

40

45

## Tenside

Die oben genannten Mittel können als weitere Bestandteile anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfo triglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäureamidosinate, Fettsäuretauride, Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate, Acylaspartate, Alkyloligoglucosid-sulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alky(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycoester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fetaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin,

1987, S. 54–124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123–217 verwiesen. Vorzugsweise werden die neuen Ester zur Verdickung von wässrigen Tensidlösungen eingesetzt, die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Fettalkoholethersulfate, Sulfosuccinate, Betaine und/oder Esterquats enthalten.

5

### Hilfs- und Zusatzstoffe

Werden die neuen Ester als Verdickungsmittel für kosmetische bzw. pharmazeutische Zubereitungen, wie beispielsweise Haar- oder Hautbehandlungsmittel, eingesetzt, können diese als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationopolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ – $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ – $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ – $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ – $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ – $C_{16}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ – $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein. Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycolethergruppe.

Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- 30 (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- 31 (a2)  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- 32 (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- 33 (a4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- 34 (a5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- 35 (a6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-1,2-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezuglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homogenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropylidimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche

oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkyl-propionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin.

Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; 10
- (b2) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (b3) Trialkylphosphate; 15
- (b4) Wollwachsalkohole;
- (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie 20
- (b7) Polyalkylenglycole.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolefinsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-1,2-hydroxystearaten. Geeignete weitere Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. 25

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationischen Cellulosederivate, kationischen Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropylidethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirnpol® A-15, Mirnpol® AD-1, Mirnpol® AZ-1 der Miranol/US. 30

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-,fettsäure-,alkohol-,polyether-,epoxy-,fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt. 45

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen.

### Beispiele

60

#### Beispiel 1

Verhältnis -COOH/-OH = 1,5 : 1. In einer 1,5-l-Rührapparatur wurden 906 g (0,19 mol) eines Talfettalkohol + 100 EO-Adduktes (Hydroxylzahl 24,15 mg KOH/g) vorgelegt und auf 90°C vorgewärmt. Anschließend wurden 24 g (0,114 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,65 g unterphosphorige Säure und 4,2 g Methansulfonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 160°C erhitzt und dabei ein Vakuum von 40 mbar angelegt. Die Mischung wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt und der Druck dabei schrittweise bis auf 5 mbar

abgesenkt. Der Verlauf der Reaktion wurde über die Säurezahl und die Viskosität des entstandenen Esters gemäß Tabelle 1 kontrolliert:

Tabelle 1

5

Säurezahl und Viskosität als Funktion der Reaktionszeit

10

15

Reaktionszeit h	Säurezahl	Viskosität (5%ig in Wasser) mPas
18	7,7	2.600
22	7,2	3.900
26	7,01	4.700

Beispiel 2

20

Verhältnis  $-\text{COOH}/-\text{OH} = 2:1$ . Analog Beispiel 1 wurden 868 g (0,18 g) Cetylstearylalkohol + 100 EO-Addukt mit 31 g (0,148 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,65 g unterphosphorige Säure und 4,2 g Methansulfonsäure verestert. Der Verlauf der Reaktion wurde über die Viskosität des entstandenen Esters gemäß Tabelle 2 kontrolliert:

25

Tabelle 2

30

35

Reaktionszeit h	Säurezahl	Viskosität (5%ig in Wasser) mPas
18	9,6	5.900
22	9,2	6.550
26	8,6	7.100

40

Beispiel 3

45

Verhältnis  $-\text{COOH}/-\text{OH} = 2,5:1$ . Analog Beispiel 1 wurden 820 g (0,4 mol) Cetylstearylalkohol + 40 EO-Addukt (Hydroxylzahl 29,1 mg KOH/g) mit 74,4 (0,354 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,59 g unterphosphoriger Säure und 3,8 g Methansulfonsäure verestert. Nach 25 h wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das eine Restsäurezahl von 17,5 aufwies.

50

Verhältnis  $-\text{COOH}/-\text{OH} 2,0:1$ . Analog Beispiel 3 wurden 800 g (0,4 mol) Cetylstearylalkohol + 40 EO-Addukt mit 58,1 g (0,277 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,57 g unterphosphoriger Säure und 3,7 g Methansulfonsäure umgesetzt. Nach 25 h wurde ein Ester erhalten, der eine Restsäurezahl von 15,1 aufwies.

55

Beispiele 5 und 6, Vergleichsbeispiel V1

60

Die verdickende Wirkung der neuen Citronensäureester wurde bezüglich einer Tensidmischung aus Alkylglucosiden und Ethersulfaten untersucht. Die Bestimmung erfolgte nach der Brookfield-Methode in einen RVT-Viskosimeter (20°C, 10 Upm, Spindel 1). Die Rezepturen R1 und R2 sind erfindungsgemäß, in der Vergleichsrezeptur R3 wurde als Verdickungsmittel PEG-150 Distearate getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Ester eine signifikant höhere Viskosität bewirken.

65

Tabelle 3

Verdickungsleistung (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R1	R2	R3
Kokosalkyloligoglucosid	20,0	20,0	20,0
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	10,0	10,0	10,0
Citronensäureester gem. Bsp. 3	3,0	-	-
Citronensäureester gem. Bsp. 4	-	3,0	-
PEG 150 Distearate	-	-	3,0
Wasser	ad 100		
Viskosität [mPas]	18.000	21.600	3.800

## Patentansprüche

1. Hydroxycarbonsäureester, dadurch erhältlich, daß man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, bei dem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Citronensäure mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I) verestert, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 40 bis 100 steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroxycarbonsäuren und die Polyglycolether in Mengen einsetzt, die einem molaren Verhältnis von Carboxyl- zu Hydroxylgruppen von 1 : 1 bis 3 : 1 entsprechen.

5. Verwendung von Hydroxycarbonsäureestern nach Anspruch 1 als Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden verdickt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**